

cited Reference #9

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-209144

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月14日

C 08 J 5/18
A 41 B 13/02
B 32 B 27/12

CFD

7258-4F
F-7149-3B
7112-4F

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 シート材料及びその製造法

⑯ 特 願 昭61-290624

⑰ 出 願 昭61(1986)12月8日

優先権主張 ⑱ 1985年12月9日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8530324

㉑ 1985年12月9日 ㉒ イギリス(GB) ㉓ 8530325

㉔ 発 明 者 フランチェスコ・マル
ティニー

イタリア国ミラノ20017ロ・ピアエストンマーゾダクイー
ノ 13

㉕ 発 明 者 ルイジ・ペラツツオ

イタリア国12100クーネオ・ピアフェノツリヨ 24/エイ

㉖ 発 明 者 パオロ・ビエツト

イタリア国ミラノ20025レーニヤノ・ピアカブール 16

㉗ 出 願 入 ダブリュー・アール・
グレイス・アンド・カ
ンパニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州10036ニューヨーク・アベ
ニューオブザアメリカズ 1114

㉘ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

発明の詳細な説明

1. [発明の名称]
シート材料及びその製造法

2. [特許請求の範囲]

1. HB重合体が、50～100モル%が式I

—OCH₂—CO—

の単位である反復単位からなる生物分解性重合体
であり、そしてHB重合体組成物がHB重合体

50～100%及び希釈剤添加剤0～50%を含
んでなるHB重合体組成物のフィルムを含むシー

ト材料において、フィルムが溶融押出しによって
5～200μmの厚さに作られたフィルムである

ことを特徴とするシート材料。

2. 式Iの単位が式

—OCH(C_mH_{2m+1})CO—

[式中、mは1、2及び3から選択される]

を有する特許請求の範囲第1項記載の材料。

3. HB重合体がヒドロキシ酸単独重合体及び

50モル%までのヒドロキシ吉草酸を含む共重合
体から選択される特許請求の範囲第1項記載の材
料。

4. 希釈剤添加剤が重合体の生合成の副生物、充
填剤、可塑剤、安定剤及び衝撃添加剤から選択さ
れる特許請求の範囲第1項記載の材料。

5. HB重合体組成物のフィルムが10～100
μmの厚さを有する特許請求の範囲第1項記載の
材料。

6. HB重合体組成物のフィルムが実質的に配向
していない特許請求の範囲第1項記載の材料。

7. HB重合体組成物のフィルムが38℃におい
て30～200g/25μm²・日の水蒸気1
項記載の材料。

8. HB重合体組成物のフィルムが25℃におい
て10～200cc/25μm²・日・パールの
酸素透過値を有する特許請求の範囲第1項記載の
材料。

9. HB重合体組成物のフィルムが20～80

μm の厚さ、38℃において40～150g/
25 $\mu\text{m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の水蒸気透過性及び25℃にお
いて80～200cc/25 $\mu\text{m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{日}$ ・パールの
酸素透過性を有する特許請求の範囲第1項記載
の材料。

10. フィルムがASTM-D1003法で測定
して20%以下の曇り(haze)値及びASTM-
D2457法で測定して88以上の光沢値を有す
る特許請求の範囲第1項記載の材料。

11. HB重合体組成物が細胞かすを含む副生物
不純物を5～25重量%含有し且つASTM-D
1003法で測定して10～20%の曇りを有す
る特許請求の範囲第1項記載の材料。

12. HB重合体がヒドロキシ酪酸の、10～
30モルのヒドロキシ吉草酸との共重合体である
特許請求の範囲第1項記載の材料。

13. HB重合体組成物が可塑剤を5～40重量
%含む特許請求の範囲第1項記載の材料。

14. HB重合体組成物のフィルムが、不織布、

19. 該HB重合体組成物のフィルムを、介在す
る結合層なしにHB重合体組成物の溶融押出され
たフィルムに溶融シールされたフィルムに溶融シ
ールする特許請求の範囲第1項記載の材料。

20. おしめ又はオストミー・バッグ(ostomy
bag)の形の特許請求の範囲第18項記載の材料。

21. おしめ又はオストミー・バッグの形の特許
請求の範囲第19項記載の材料。

22. オストミー・バッグの形の特許請求の範囲
第17項記載の材料。

23. オストミー・バッグ又はおしめの裏材シー
トの形の特許請求の範囲第15項記載の材料。

24. HB重合体組成物の溶融形の管状層及び固
化時に実質的に粘着性のない溶融熱可塑性物の管
状層の積層チューブを溶融押出しし、そして押出
した積層物を延伸し且つ固化させることを含んで
なる特許請求の範囲第1項記載のシート材料の製
造法。

25. 積層チューブが溶融HB重合体組成物の管

水性フィルム及び不溶性フィルムから選択され
るシート材料と積層され且つそれに接合されてい
る特許請求の範囲第1項記載の材料。

15. HB重合体組成物が5～40%の可塑剤を
含み、HB重合体組成物のフィルムが厚さ10～
100 μm であり、そしてこのフィルムがポリエ
チレン、ポリ塩化ビニリデン及びポリ塩化ビニリ
デンを含む積層物から選択される水に不溶なフィ
ルムに積層されている特許請求の範囲第1項記載
の材料。

16. HB重合体組成物のフィルムの、ポリビニ
ルアルコールのフィルムとの積層物を含んでなる
特許請求の範囲第1項記載の材料。

17. HB重合体組成物のフィルムの、水で分解
しうる不織布との積層物を含んでなる特許請求の
範囲第1項記載の材料。

18. 該HB重合体組成物のフィルムを、介在す
る結合層なしに表面に溶融シールする特許請求の
範囲第1項記載の材料。

状層を溶融熱可塑性物の管状層間を含む積層物か
らなり、但し各熱可塑性層が固化時に実質的に非
粘着性である特許請求の範囲第24項記載の方法。

26. 管状積層物をふくらませることによってフィ
ルムを延伸し、次いで積層物を平らにして切り開
く特許請求の範囲第24項記載の方法。

27. HB重合体組成物のフィルムを、積層物が
固化した後に結晶化させ、次いで熱可塑性層(単
数又は複数)又はそれらの1つを該フィルムから
剥離する特許請求の範囲第24項記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、ポリエステル例えばヒドロキシ酪酸
単独重合体及びヒドロキシ吉草酸との共重合体(本
明細書においてHB重合体として言及)の新規な
生成物及びこれらの生成物の製造法に関する。

HB重合体は少なくとも20年間公知であった。
米国特許第3,272,610号を参照のこと。
これらは一般的に生物学的に作られ、またそれが
生物分解性であるという大きな利点をもつ。これ

は最近10年間又はそれ以上にわたって生物分解性でない重合体生成物による環境汚染の関心が高まっている点で特に重要である。それらはその環境上での魅力のために大きい商業的な潜在的な重要性を有する。これは最近10年間におけるその製造及び用途に関する非常に多くの刊行物によって反映されている。

環境問題は現在特に、分解しない或は分解するが非常に遅いプラスチック製の袋及びシートによって環境が漸次汚染されているという点で包装用フィルムに関して起こっている。それ故にHB重合体は包装用フィルムとして配合されることが予想されたが、それに関する多数の研究にも拘らず今までこれは可能でなかった。

米国特許第3,275,610号において、HB重合体は生物学的に製造され、次いで溶媒への溶解を含む精製法によって精製され、溶媒の蒸発により重合体のフィルムを生成する。溶媒キャスト法によるフィルムは「牛乳のように白色の積層

しうる」フィルムとして記述された。

HB重合体のフィルムに関しては多くの他の参考文献がある。その製造法は、本発明の以前では常に上述の如き溶媒キャスト法を含み、及び/又は粗シート又は製品をカレンダー処理することを含んだ。例えばヨーロッパ特許第58480号においては、HB重合体ゲルを冷間圧延或いは好ましくは160℃以下の温度での延伸によって単軸又は2軸に配向させて強靱なフィルム、繊維又は他の成形品を製造する。溶媒キャスト法による及び/又は冷カレンダー処理した薄いフィルムの性質は、フィルムが包装又は多くの他の用途に対して脆すぎるので商業的に満足されていない。

HB重合体に関する文献のいくつかは、初期段階として溶融押出し工程を含む多段法によるフィルムの製造法を記述している。しかしながら溶融押出し工程はそれ自体所望のフィルムを生成しなくとも、その代わりに単にHB重合体を、例えば冷カレンダー処理によってフィルムに加工しうる形

にする。例えば米国特許第4,427,614号においては、比較的粗い製品の厚さを冷加工によって減少させた。即ち実施例1では、圧縮成形によって平板を作り、次いでこれを室温下に1.3mm〜400ミクロンの厚さに圧延した。実施例4では、1.5mmスロットの口金を通して溶融押出しすることによってリボンを製造し、次いで450ミクロンまで冷カレンダー処理した。実施例11では、厚さ1mmのシートを溶媒キャスト法によって作り、次いでこれを圧縮及び冷カレンダー処理することによって配向した厚さ25μmのフィルムとした。

溶融押出しに対する他の参考文献は、ヨーロッパ特許第52946号の実施例11におけるHB重合体組成物の直径4mmのレースの溶融押出し及びヨーロッパ特許第104731号における直径1.585mmのオリフィスを通しての押出しによるモノフィラメントの製造、続くこのフィラメントの延伸を含む。この方法は延伸前に押出されたフィラメントを水浴中で調整することを含み、又

この特許は、満足しうる延伸が8秒間の調整時間で達成できるけれど、時間が5秒間にすぎないと重合体が粘着性であるが故に満足しうる延伸が達成できないということを特記している。この参考文献はHB重合体の致命的な特性に関し、即ちHB重合体はその温度を融点以下に低下させた後の実質的な期間粘着性状態であることを示す。

この及び他の理由のために、今までHB重合体の薄いフィルムを製造することは不可能と判断され、従ってその用途は比較的粗く製造できる製品に及び他の重合体組成物における性能改良添加剤。例えばヨーロッパ特許第52460号におけるようなものとして限定されている。特にHB重合体を、殆どの現在フィルムに製造されている生物分解性でない重合体(例えばポリプロピレン及びポリ塩化ビニリデン)の部分的又は完全代替物として利用することは不可能であった。生物分解性重合体をこれらの非生物分解性重合体フィルムの代替物としようとするならば、それは生物分解性重

合体を、長期間高速で信頼性良く運転することのできる方法によって薄く、密着する柔軟性のフィルムに加工できることが必須である。これらの重合体への20年間にわたる研究にもかかわらず、この目的は今までに達成されていない。

多くの合成重合体材料は高速で信頼性良く製造できるけれど、それらはその透過性に関して欠陥をもつ傾向がある。

フィルムの重要な物理的性質は、酸素に対する透過性及び水蒸気に対する透過性である。現存するフィルムは3つの主要な種類に分類される。第一にポリ塩化ビニリデンのようなフィルムは酸素に対して及び水蒸気に対して低透過性である。第二にポリエチレン及びポリプロピレンのようなフィルムは水蒸気に対して低透過性であるが、酸素に対して高透過性である。第三にナイロン、可塑化されたPVC及びアクリロニトリルのようなフィルムは酸素に対して低透過性であるが水蒸気に対して高透過性であり、特にこの酸素の透過性は湿度

の上昇と共に増大する。

酸素透過性が満足できるほど低く且つ湿度によって実質的に影響を受けない、一方で水蒸気透過性がフィルムを身体と接触させた時に気持のよいほど十分に高いフィルムを製造することは望ましいであろう。即ちこのフィルムは呼吸するものである。この呼吸性を有する唯一の他の合成フィルムは細孔をもたせたフィルムである。これは液体の漏れを許容する傾向にあり且つ非常に高い酸素透過性を有するもので、延伸でき且つ長期間身体に接しせしめた時に有様でありそうに見える可塑化されたPVCである。

不透過性の、好ましくは生物分解性のフィルムが大きな価値を有するように見える生成物はオストミー・バッグ(ostomy bag)及びおしめの裏材シートのような生成物を含む。そのような生成物の製造は、実際上同様のシート又は異なる材料のものであってよい隣るシート表面に不透過性シートを溶融シールすることを必要とする。この溶融

シールはRF融着によって最良に行われる。不幸なことに、現存する不透過性材料例えばポリ塩化ビニリデンは溶融シールに適当ではなく、更なる溶融シール層を付与しなければならない。この更なる層を必要としない不透過性フィルムを提供することは望ましい。

不透過性であり且つ水を透過しないフィルムの単一層によって簡便には達成することのできない更なる物理的特性例えば強度又は柔軟性を有する製品を提供することが望ましい場合が多くある。米国特許第4,372,311号ではHB重合体のコーティングをある基材に適用し、英国特許第2,083,762号ではポリ塩化ビニリデン又は他の材料のコーティングを基材上に適用している。しかしながら付着させる重合体の量は常に低く、コーティングした基材が普通十分に不透過性でないという結果をもたらす程度で変化する傾向がある。それ故に、所望の不透過性と他の性質を有するHB重合体のフィルムと、所望の他の性質

を積層物に付与するフィルム又は他のシート材料との積層物を提供できることは望ましいであろう。

それ故に本発明の一つの目的はHB重合体組成物の改良されたフィルム、及びそのようなフィルムの改良された製造法を提供することである。

本発明の他の目的は、特に好ましい物理的性質、特に酸素不透過性及び水蒸気透過性を有するHB重合体組成物のフィルムを提供することである。

本発明の他の目的は不透過性であり且つ介在する接着剤層を必要とせずに溶融接合しうるフィルムを提供することである。

本発明の他の目的は積層物及びそのような積層物から作った製品を提供することである。

今回驚くべきことに、溶融押出しによって厚さ約200 μ m以下のHB重合体組成物のフィルムを製造できること、またそのようなフィルムは溶液キャスト法又は冷カレンダ処理法で作られるフィルムと対比して非常に改良された物理的性質を有することが発見された。特に驚くべきことに、

これらの溶融押出しされたフィルムは非常に望ましい酸素不透過性及び水分透過性を有することができ、接着剤層を必要としないで溶融シールでき、他の層に積層することができ、そして重合体組成物が細胞かすを実質的な量で含有する時でさえ満足しうる光学的性質を有しうること（これによって組成物の厳しい精製の必要性を排除する）が発見された。本発明によるフィルムは特に可塑剤を混入する時非常に柔軟することができる。

本発明において、厚さが約200 μ m以下であり、また溶融押出しによって製造されるHB重合体組成物のフィルムが提供される。

本明細書において、「HB重合体」とは、少なくとも50モル%、好ましくは100モル%が式1



〔式中、nは3、4又は5である〕

の単位である反復単位からなる生物分解性の重合体を示すために使用される。好ましくは基C。

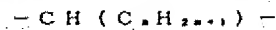
うなものでない〕

の他のヒドロキシカルボン酸の単位である。

特に好適なHB重合体反復ヒドロキシ酪酸単独重合体、最も好ましくはヒドロキシ吉草酸との共重合体である。共重合体中のヒドロキシ吉草酸単位の量は約50モル%までであってよく、普通少なくとも5モル%である。多くの目的に対しては約10～約30モル%の量が満足できるが、いくつかの例では30モル%付近、例えば20～40モル%の量が最良である。

HB重合体は好ましくは例えば米国特許第4,477,654号に記述されているように生合成で作られる。これは例えばヨーロッパ特許第14490号、第15123号及び第58480号に記述されている如き種々の方法で精製しうる。しかしながら多くの目的に対して満足しうるフィルムは、たとえ組成物が以下に詳細に述べるように細胞のかす及び他の発酵の副生物で汚れているとしても製造することができ従って厳しい精製法を

H_{2n}は式

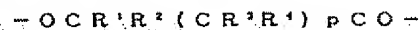


〔式中、mは1、2又は3であり、好ましくは

は式1のすべての基はmが1又は2に等しい〕

を有する。例えばすべての基はmが1に等しく（ポリヒドロキシ酪酸）或いは基の少なくとも50モル%が1に等しいmを有し且つ基の残りが2に等しいmを有する（ポリヒドロキシ酪酸-ヒドロキシ吉草酸）。

式1の以外の重合体中に存在する反復単位は一般に一般式2



〔式中、pは0又は整数であり、そしてR¹、

R²、R³及びR⁴はそれぞれ水素、炭化水素（例えばアルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキル）、ハロ置換炭化水素、ヒドロキシ置換炭化水素、ヒドロキシル又はハロゲンであってよく、但しR¹、R²、R³、R⁴及びpの値は式2の単位が式1の単位であるよ

必要としない。

本明細書において、「HB重合体組成物」とは他の材料を5.0重量%まで有するHB重合体50～100重量%の組成物を示す。これらの他の材料は他の重合体、重合体の生合成からの細胞又は細胞かす、或いは加工特性又は性能を改善させるために組成物に含有させる添加剤を含んでいてよい。適当な添加剤は充填剤、可塑剤、安定剤及び衝撃添加剤を含む。好ましくはHB重合体は組成物中の唯一の重合体であり、好ましくは組成物の少なくとも80重量%がHB重合体である。それ故に組成物は一般にHB重合体、普通ヒドロキシ酪酸単独重合体或いは好ましくはヒドロキシ吉草酸との共重合体から本質的になる。

このフィルムは厚さが一般に少なくとも約5 μ m、好ましくは少なくとも約10 μ mである。フィルムが厚さ約150 μ m以上であることは一般に不必要であり、最良の結果は厚さが約100 μ m以下、好ましくは約80 μ m以下、最も好ましくは

約50 μm 以下である場合に得られる。好適なフィルムは厚さがしばしば約20~30 μm であるが、いくつかの目的に対しては約50 μm の厚さが好適である。

本発明のフィルムは満足しうる柔軟性、付着性及び他の物理性を有することができ、斯くして第一にHB重合体組成物を、それらが通常の非生物分解性フィルムを代替しうるような厚さ及び他の性質を有するフィルムの形で提供することが可能である。

HB重合体組成物を溶融押出しする時に生ずる難点は、組成物がその溶融温度（典型的にはポリヒドロキシブチレート単独重合体の場合約180℃或いは好適な共重合体の場合約120℃）以下まで冷却した後でさえ粘着性のままであるということである。

本発明は、溶融層に対して、好ましくは固化時に実質的に粘着性でない熱可塑性材料の一組の溶融層間に、HB重合体組成物を溶融押出しし、そ

して一般に固化後、押出した層を延伸する方法を含む。実質的に粘着性でない熱可塑性材料の付与はHB重合体組成物フィルムの、それ自体への或いは装置への粘着の危険性を減ずる。

本発明の好適な方法は、溶融HB重合体組成物の管状層及び固化時に実質的に粘着性のない溶融熱可塑性物の管状層の積層チューブを共押出しすることを含んでなる。一般に得られる積層チューブを冷却し、次いで斷らませてフィルムを延伸する。続いてこの斷らませたチューブを平らにする。フィルムを平らなシートとして製造したいならば、引き繞きチューブをシートに切り開く。

粘着性重合体をチューブとして、より粘着性の低い材料の内側チューブ、できれば外側チューブと共に共押出しする一般的な方法は米国特許第3,880,691号及び第4,379,117号に記述されており、これと同一の一般的技法及び装置はこれらの特許に例示且つ記述されている如く本発明において使用しうる。

該非粘着性の熱可塑性物は、チューブを例えば切り開く前につぶす時に積層チューブの相対する表面が接合するのを防止しやすくするから積層チューブの内側層として一般に押出される。しかしながしばしば押出されたチューブの、例えば押出しオリフィスからフィルムを引き出すための外面と接する装置への付着が潜在的に問題であり、これを避けるために該非粘着性熱可塑性物を管状層の外側層上に共押出しすることも望ましい。本発明において、好ましくは管状層は該非粘着性熱可塑性物の内側層、HB重合体組成物の中心層及び好ましくは該非粘着性熱可塑性の外側層を有する。更なる層が導入されていてもよい。

非粘着性熱可塑性層はその層が最終的に固化した後にはHB層から剥離しうる一時的層(sacrificial layers)としてのみ存在してもよく、或いは非粘着性熱可塑性層又はその層の一つは永久的にHB重合体層に接合したままであってもよい。

共押出しされた非粘着性の熱可塑性層或いはこ

の層のいずれか又は両方が一時的である場合、HB重合体組成物がその層に強く付着するように材料が選択され、一方HB重合体組成物は非結晶であるが、HB組成物の結晶化につれて非付着性となるものである。材料の適当な選択により、実質的に非粘着性の熱可塑性層を、結晶化後にHB重合体組成物フィルムから容易に剥離することができ。結晶化が起こるのに必要な時間は、大気温度に及び結晶化開始剤が組成物中に存在するかしないかに依存するであろう。積層物を剥離前に24時間ほど長く熟成させることが必要なことがあるが、しばしば4時間より長い熟成は不必要である。結晶化を促進するために含有せしめうる適当な造核剤は非溶融性の無機又は有機の粒状物質例えば滑石及び重合体組成物の冷却時に重合体より速く結晶化する溶融性有機物質例えば安息香酸を含む。

得られるフィルムは一般に、例えば米国特許第4,427,614号の実施例11に記述される

冷延伸法によって得られる高配向フィルムと比べて少なくとも実質的に配向していない。しかし実質的に配向させていない溶融押出しフィルムが本発明で得られる性質ほど満足の性質を有しうことは驚くべきことである。しかしながらより大きい程度の配向が必要ならば、フィルムを結晶化の後に更に延伸させてもよい。

実質的に非粘着性熱可塑性物として使用しうる適当な材料はポリオレフィン、特にポリエチレン、及びエチレン酢酸ビニル共重合体である。酢酸ビニルの低割合、例えば2~10%はエチレン酢酸ビニルフィルムをHB重合体組成物フィルムから迅速に且つ容易に剥離したい場合に好適であり、高い例えば10~25%の酢酸ビニル含量はチューブを最適に膨らませて例えば非常に薄いフィルムを製造する場合に好適である。

本発明による積層物は、本発明のHB重合体組成物フィルムを他の予じめ成形したフィルムと共に、2層間に接着剤を付与しつつカレンダー処理

することによって製造できる。しかしながら好ましくは積層物は、HB重合体組成物フィルムの結晶化後でさえ、HB重合体組成物フィルムを、永久的にこれに付着する適当な強化材または他のフィルムと共に共押出しすることによって製造される。この時強化材フィルムは非粘着性熱可塑性として役立つであろう。また強化材フィルムは強度を高めるために、又はHBフィルムをいずれか他の適当な具合に改変するのに役立つ。

いくつかの生成物に対して、積層物中の生物分解性フィルム以外の実質的にすべての材料は、積層物を水中へ放出した時に積層物が溶解する或いは生物学的に分解するように水溶性であるべきことが好適である。

好適な水溶性フィルムはポリビニルアルコールである。これは厚さが普通少なくとも5 μ m、好ましくは少なくとも10 μ mである。またそれは厚さが一般に200 μ m以下、好ましくは150 μ m以下、最も好ましくは100 μ m以下である。

好適な厚さは10~50 μ m、特に20~30 μ mである。他の適当な水溶性フィルムはポリエチレンオキシドであるが、価格の理由からその厚さを20 μ m以下、典型的には5~15 μ mに保つことが望ましい。

好適な積層物は、HB組成物とポリビニルアルコールの間にポリエチレンオキシドの結合剤層を有してポリビニルアルコールフィルムと共押出しされたHB重合体組成物フィルムを含んでなる。時にはポリエチレンオキシドとポリビニルアルコールの間に他の結合剤層を付与することも望ましく、この目的のために非常に薄いエチレンビニルアルコールの層を他のフィルムと共に押出ししてもよい。

しかしながら他の生成物に対しては、時に不溶性フィルムが漏出の遮断を引き起こしそうもなく十分積層しうるならば、水に不溶性の強化材又は中間のフィルムを存在させることが満足できる。例えばいずれかの不溶性の及び非生物分解性のフ

ィルム成分は好ましくは高々50 μ mの全厚さを有するであろうし、また好適なように共押出しされたフィルムの1つがポリ塩化ビニリデンである場合その厚さは好ましくは高々15又は20 μ mである。いずれか不溶性の及び非生物分解性のフィルムの厚さは、通常の水処理操作中におけるその物理的粉砕及び破壊を容易にするために5 μ m以下であるべきことが特に好適である。

積層物は生物分解性フィルムと付着性の強化材フィルムだけからなっていてよいが、1つ又はそれ以上の中間フィルムを生物分解性フィルム及び強化材フィルム間に共押出しすることはしばしば望ましい。これらの中間フィルムは一般に生物分解性フィルム及び強化材フィルム間の接着性を改善するために存在する。

PHB組成物フィルム及び強化材フィルムを共押出しする代わりに、HB重合体組成物フィルムを成形し、次いでこれを強化材フィルムに積層することは時により簡便である。この目的のために

は、HB重合体組成物フィルムは例えば約20～80 μm 、しばしば30～60 μm の厚さを有することができ、このフィルムの強化材フィルムとの永久的接着はフィルム間に積層接着剤を付与することによって達成することができる。

フィルムの積層のための適当な接着剤は良く知られており、ポリウレタン接着剤特に2成分接着剤、例えばモートン・タイオコール(Morton Thiocoll)社から商品名アドコート(Adcoote)710A及びCとして市販されている生成物を含む。積層接着剤の量は普通約1～約15 g/m^2 、好ましくは約5 g/m^2 程度である。

強化材フィルムは例えば厚さが典型的には10～50 μm 、好ましくは約30 μm のポリエチレンであってよいが、酸素への不透過性を減ずるためならば強化材フィルムは好ましくは随時エチレン酢酸ビニルで積層にされた(しばしばHB組成物から遠い表面上に積層された)中間フィルム例えばポリ塩化ビニリデンを含んでなる。このPVC

Cフィルムは厚さが典型的には4～20 μm である。得られる積層物の外側表面となる厚さ2～15 μm のエチレン酢酸ビニルフィルムと共押出しされた4～15 μm のPVCフィルムを用いることは特に好適である。2～15 μm のエチレン酢酸ビニルフィルムはHB組成物フィルムに隣るPVC層の側に共押出ししてもよい。好ましくはPVC層は厚さが5～11 μm であり、EVA層は厚さが3～10 μm であり、そして共押出しされたフィルムは厚さが10～20 μm である。全積層物は好ましくは150 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{バー}$ ル以下、一般に100以下、最も好ましくは60以下の酸素透過性を有する。この積層物は、PVC層を内側に向け、その端の回りを溶解シールしたオストミー(oslomy)・バッグの製造に特に適当である。

本発明による好適な積層物は、HB組成物中にHB重合体組成物(可塑剤を含む)の約5～約40重量%の量で可塑剤を含有させることによ

て可塑化したHB組成物層を含んでなる。可塑剤の典型的な量は組成物の約10～約35重量%である。本発明で用いるのに適当な可塑剤はスルホンアミド例えばN-エチル- α 、 β -トルエンスルホンアミド及びグルタレート例えば分子量約450を有するジアルキルジエーテルグルタレートを含む。

可塑剤を含有させると、フィルムの酸素透過性は増大するが、共押出しによる又は接着剤層によるポリ塩化ビニリデン又は他の不透過性フィルムとの積層で柔軟で軟い酸素不透過性の積層物が得られる。これはおしめの裏材シート又はオストミー・バッグとして用いるのに非常に適当である。

本発明において透過性を減ずるために用いられるポリ塩化ビニリデンフィルムは、適当な市販の塩化ビニリデン単独重合体又は不透過性フィルムとして市販されている塩化ビニル塩化ビニリデン共重合体フィルムのいずれであってよい。

本発明のHB組成物フィルムを他のフィルムに

積層する代わりに或いはそれに加えて、それを不織布に接合してもよい。不織布はフィルムをその最終寸法に延伸し且つ固化させた後のフィルムに一般に接合される。この接合は、例えばフィルムと共押出しされたものであってよい非常に低融点の層をフィルム上に付与することによって、不織布をフィルムに融着させるものであってよい。しかしながら好ましくは、布とフィルムの間に液体接着剤組成物を付与してフィルムを不織布と一緒にカレンダー処理することにより不織布をフィルムと積層する。この目的のために適当な接着剤は普通水溶性又は分解性の接着剤例えばポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン/ビニルピロリドン酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸のヒドロキシ化誘導体、

(a) 適当には水酸化ナトリウムで中和した、イソフタル酸及びテレフタル酸、スルホン化酸、1種又はそれ以上のグリコール、

(b) 適当には水酸化ナトリウム又はアンモニア

で中和した、イソフタル酸及びテレフタル酸、無水マレイン酸、1種又はそれ以上のグリコール、(c) アクリルエステル、アクリル酸、多価アルコールの酢酸エステル、の反応によつて製造されるポリエステルである。

接着剤は水中に或いは有機溶媒、一般には揮発性のアルコール、ケトン又はエステルの水性又は無水混合物中に分散又は溶解させることができる。

不織布中の繊維の少なくとも50%、好ましくは少なくとも80%、最も好ましくはすべては、水中で崩壊して不織布を破壊し、その分解を容易にするためにセルロース性繊維である。好ましくはそれは連続フィラメントに対するものとしてステアブルファイバーである。不織布はニードリングしてあってよいが、これは普通不必要である。不織布中の繊維は好ましくは水溶性又は水に分散性の接着剤で互いに結合されており、この接着剤は積層物を水に浸した時水に溶解し或いは分散する。しばしばアクリル接着剤は適当である。この

接着剤は好ましくは水に可溶性又は分散性である。

不織布は通常の方法で、例えば繊維のウェットを生成し、次いでこのウェットに選択した接着剤を含浸させることによつて製造することができる。

繊維の重量は一般に10~70g/m²であり、接着剤の重量は一般に2~50g乾燥重量/m²である。布をフィルムに接合させるために用いる接着剤の乾燥重量は一般に2~10g/m²である。

不織布のHB重合体フィルム(及び随時他のフィルム)との積層は、フィルムの透過性及び生物分解性を不織布の柔さと兼ね備えている製品を提供することができる。不織布は好ましくは液体と接触する表面から薄いフィルムの表面上に配置され、従つて例えば本発明によるオストミー・バッグはフィルムを内層に、そして不織布を外層に有することができる。

本発明のHB重合体組成物フィルムの透過性は、例えばフィルムの厚さ及びHB重合体組成物に含まれる可塑剤または他の物質の量によつて影響さ

れるが、非常に低い酸素透過性を有するフィルムを製造することは(特に可塑剤の量が低い、例えば10%以下、好ましくは5%以下、更に好ましくは実質的に不存在である時)本発明において容易に可能である。斯くして(23℃及び相対湿度0%で測定して)10~200(好ましくは80~20)cc/m²・日・パールの酸素透過性を有するフィルムを製造することは容易にできる。

また満足しうる高水蒸気透過性を有するHB重合体組成物のフィルムを製造することも本発明において容易に可能である。斯くして38℃及び相対湿度100%で測定して少なくとも30(好ましくは40~150)g/m²・日の水蒸気透過性(MVT)を有するフィルムを製造することは可能である。

上述の値は厚さ25μmのフィルムに対して特に適当である。

酸素及び水蒸気透過性は厚さに対して実質的に逆比例し、厚さ1μm当たりの適当な値はそれぞ

れ2000以下及び2000以上である。

従つて本発明において、酸素透過性が満足できるほど低く且つ湿度によつて実質的に影響されない、一方水蒸気透過性がフィルムを身体と接触させた時に心地よいほど十分に高いフィルムを提供することが可能である。斯くしてフィルムは呼吸していることになる。この呼吸性を有する唯一の他の合成フィルムは液体の漏出を許容しがちであり且つ非常に高い酸素透過性を有する細孔性フィルムであり、延伸でき且つ身体に長時間接触させると有毒に見える可塑化されたPVCである。

本発明の押出されたHBフィルムは良好な光沢と低い曇り性を有することができる。この曇りはASTMD-1003法に従いガードナー

(Gardner)曇り計を用いて測定した場合20%以下、好ましくは10~20%である。本発明におけるフィルムの光沢は、ASTMD-2457法に従い光輝光沢計及び入射角60°で測定して普通80~110又は120である。

フィルムを、100%HB重合体(例えば約2%までの不純物を含んでよい)から本質的になるHB重合体組成物から製造する場合、フィルムは良好な光学的性質、即ち低い(10%以下)曇り値と高い(95以上又は100)光沢値を有することが観察される。細胞かすや他の不純物を含めばフィルムの光学的性質が劇的に減少すると予測されよう。しかし驚くべきことに、この場合にはそうでなく、フィルムの発酵から残留する不純物を例えば5~20%、普通5~15%含有するHB重合体組成物から満足できる光学的性質をもつ一般に50 μ m以下の溶融押出したフィルムを成形できることが発見された。これらの不純物は一般に細胞かすである。曇りは一般に20%以下、普通10~20%であり、光沢はしばしば少なくとも88、例えば88~98である。

斯くして重合体組成物を最も純粋な重合体組成物を製造するために必要とされる費用のかかる精製工程に供さなくても、良好なフィルムを製造す

ることができる。

オストミー・バッグは現在ポリ塩化ビニリデン(不透過性を与えるため)の、エチレン酢酸ビニルの表面層(柔軟性と熱シール性を与えるため)との積層物から一般に作られている。ポリ塩化ビニリデンは満足できるように溶融シールすることができない。驚くべきことに本発明の溶融押出したHB組成物は溶融シールでき、従ってこれを溶融シール用表面層例えばエチレン酢酸ビニルと積層することは必ずしも必要のないことが発見された。斯くしてオストミー・バッグ、おしめの裏材シート又は他の製品は、HB重合体組成物の溶融押出したフィルムの面を1つの表面に対して配置し、そしてそれをその表面に対して溶融シールすることによって製造することができる。この表面は一般にHB重合体組成物の溶融押出した面であり、従ってオストミー・バッグはそのようなフィルムをそれ自体の上に折り重ね、そしてこれを端に沿って熱シールすることによって

製造することができる。1つのフィルムをそれ自体に折り重ねる代わりに、2つの別々のフィルムを、HB重合体組成物層が互いに面するように配置してもよい。フィルムを溶融シールする他の表面はフィルムに取り付けるべき製品、例えばオストミー・バッグの部品を含む。

溶融シールはインパルス加熱又は好ましくはRF融着によって行ないうる。これは融着すべき層をはさみつける一対の金属製ジョウ(jaw)間に高周波電場をかけることからなる。この方法に影響する因子は周波数、シール時間及びジョウにかける圧力である。本発明において好適な周波数は27~70MHzであり、好適なシール時間は0.5~5秒であり；好適な圧力は0.5~10バーである。

本発明は図面において例示される：

第1図はおしめの断面図であり、

第2図はオストミー・バッグの概略図であり、

第3図はこのバッグの断面図であり、そして

第4図は異なるバッグの同様の断面図である。

第1図のおしめはHB重合体組成物の溶融押出したフィルムの裏材シール1、透過性の不織布最上部シート2及びセルローズ又は他の適当な材料の吸収材パッド3を含んでなる。裏材シート1は各端に沿って且つ各端を横切って、4及び5で示されるように最上部シートに溶融シールされ、3つの長さ方向の細片に沿って、6、7及び8で示されるように吸収材パッドに溶融シールされている。

第2及び3図におけるオストミー・バッグは袋に成形されたフィルム9を含んでなり、相面する端10の周囲で溶融シールされ且つオストミー部品11に溶融シールされている。

第4図において、フィルム9は外側層12に積層されている。本発明の1つの具体例において、この外側層12は水で分解しうる不織布であってよい。他の具体例では、それは強化フィルムであってよく、また層9及び12は層12が層9の内側

にあるように逆であつてよく、そしてそれは層12の面する表面の接着を促進するために例えばポリ塩化ビニリデンフィルムの層を例えばその内側表面がEVAで被覆されて舍んでいてもよい。一枚のシートを重ね合わせて第3及び4図に示すバッグを成形する代りに、それを2枚の別々のシートから、その全周囲を互いに接合することによって作つてもよい。

次に本発明のいくつかの実施例について述べる。

実施例 1

ヒドロキシブチレート83%及びヒドロキシバレレート17%の共重合体約98%の組成物を酢酸ビニル約3%を含むエチレン酢酸ビニルと共に米国特許第4,379,117号、特に第3図に記述されているように押出した。この押出し口金は約100mmの直径を有し、押出し点においてEVA0.9mm、HB重合体1.2mm及びEVA0.9mmの管状積層物を与えた。押出し温度は組成物の融点から約10〜20℃以上であつた。得られ

たチューブを直径約400mmまで撚らせて、それを横方向に4倍延伸させ、そして取り出し(Lake-off)速度を40mm/分までに調整することによって縦方向に延伸した。得られたフィルムの厚さは約25μmであつた。夜通し熟成した後フィルムを縦方向に切り開き、EVA層をHB重合体組成物層から剥離した。この結果のフィルムをAとする。

ヒドロキシブチレート78%及びヒドロキシバレレート22%の共重合体に基づく以外同様の純度の組成物を用いて上述の工程を繰返した。得られたフィルムをBとする。

ヒドロキシブチレート82%及びヒドロキシバレレート18%の組成物中に約10%の細胞かすを含む共重合体を用いる以外上述の工程を繰返した。このフィルムをCとする。

フィルムA、B、及びCの種々の物理性を記録した。比較として、フィルムD、即ち厚さ20mmの2軸配向させたポリプロピレン及び直径約0.4mmの孔を開けたフィルムDであるフィルムEの

対応する性質を記録した。結果を下表に示す。表には比較のためにポリ塩化ビニリデンのフィルムFに対する典型的な値も示してある。

コード	A	B	C	D	E	F
O ₂ 透過性	130	145	140	1,650	-	5-50
MVT	75	80	45	7-8	190-220	7.5
モジュラス	L 19,000	11,000	22,000	30,000	22,500	-
	T 20,000	11,000	22,000	25,000	21,000	-
TS	L 300	290	250	2,600	1,150	-
	T 320	280	250	1,200	1,000	-
伸張%	L 3	8	2	95	40	-
	T 3	9	3	75	35	-
歪り%	8	10	14	2-3	-	4-5
光沢	110	95	92	140-145	110-120	100
TPR	L 0.4	1.2	0.4	2.5	12	-
	T 0.5	1.3	0.4	2.6	9	-

O₂透過性は25℃においてcc/25μm・m²・日・パールの単位で記録した。

MVT(水蒸気透過性)は38℃においてg/

25μm・m²・日で記録した。

モジュラス及びTS(引張り強度)はkg/cm²で記録した。

TPR(引き裂き伝播抵抗性)はg/μmで記録した。

結果は、本発明によるフィルム(A、B及びC)が従来法のフィルム(D及びF)及び従来法の有孔フィルム(E)と比べて酸素及び水蒸気透過性を優秀に組合せて有していることを示す。また結果は、実質的な量の細胞かす不純物(C)の存在にもかかわらず満足しうる曇り及び光沢値の得られることを示す。

フィルムA、B及びCは第1図のおしめにおける裏材シートとして成いは第2図〜4図のオストミー・バッグの袋9に用いるのに適当であつた。

実施例 2

ヒドロキシ酪酸79モル%及びヒドロキシ吉草酸21モル%からなる実質的に純粋なHB重合体の、種々の量の可塑剤と一緒にブレンド組成物を

実施例1におけるように押出ししてフィルムを製造した。実施例2aにおいて、可塑剤は重合体100部当り60部の量のN-エチル- α , β -トルエンスルホンアミド〔モンサント(Monsanto)製、商品名サンチサイザ(Santicizer)8〕であった。実施例2bにおいて、可塑剤はこのスルホンアミド10部/重合体100部及びC. P. ホール(Hall)からホール7050として市販されている分子量約450のジアルキルシジエーテルグルカレート10部/重合体100部の混合物であった。実施例2aにおいてフィルムをその最終厚さ約40 μ mに押出し、また実施例2bにおいてそれを約50 μ mの厚さに押出した。

実施例 3

フィルムの積層のために市販されている通常の2成分ポリウレタン接着剤、特にモートン・タイコール(Morton Thiocoll)製のアドコート(Adcote)710A及びCを5g/m²用いることにより実施例2aのフィルムを12 μ mの2重配

して使用することができた。

実施例 5

実施例3と同一の一般的技法に従い且つ同一の接着剤を用いることにより、実施例2bのフィルムをポリエチレン(酢酸ビニル5%を含有)の30 μ mのフィルムと積層した。

実施例 6

実施例4の方法は、5~25%の範囲の酢酸ビニル含量及び0.5~7の η_{sp}/c を有する異なったエチレン酢酸ビニルを用いて繰返すことができ、またHB重合体の層に面するポリ塩化ビニリデン膜にエチレン酢酸ビニル層が存在する積層物を用いても繰返すことができた。

実施例 7

3枚の代わりに4枚のフィルムを与える以外米国特許第4,379,117号、特に第3図に記述される如き方法及び装置を用いて共押出しを行った。

押出した材料は、順次ポリビニルアルコール、

向したポリ塩化ビニリデンのフィルムと積層した。得られた積層物は非常に柔軟で軟く、添付する図面のいずれかを参照にして例示され又は記述されている如きおしめの裏材シート又はオストミー・バッグとして利用することができた。積層したフィルムは25℃において50cc/m²・日・パールの酸素透過性を示した。

実施例 4

実施例3と同一の接着剤及び同一の一般的な技法を用いることにより、実施例2bのフィルムを、ポリ塩化ビニリデン10 μ m及び酢酸ビニル8%を含むエチレン酢酸ビニル〔デュボン社製、商品名エルバックス(Elvax)3165〕30 μ mの、円形口金からの共押出し、続く熱ブローウィングによって作った積層物のポリ塩化ビニリデン表面と積層した。得られた積層物は14cc/m²・日・パールの酸素透過性を有し、第1図における裏材シートとして或いはHB重合体フィルムをバッグの内側又は外側に有する第4図における積層物と

ポリエチレンオキシド、ヒドロキシブチレート83%及びヒドロキシバレレート17%の共重合体約98%からなるHB重合体組成物、及び酢酸ビニル約3%を含有するエチレン酢酸ビニルであった。押出し口金は約100mmの直径を有し、押出し点においてポリビニルアルコール0.6mm、ポリエチレンオキシド0.3mm、HB重合体1.2mm及びEVA0.9mmの管状積層物を与えた。押出し温度は積層物の最高溶融成分の融点の10~20℃高い温度、即ち140℃であった。

チューブを約400mmの中まで撚らせ、即ち横方向に4倍に延伸し、そして取り出し速度を40mm/分までに調整することによって縦方向に延伸した。得られた積層物は13 μ mのポリビニルアルコール、厚さ6 μ mのポリエチレンオキシド及び厚さ約25 μ mのHB重合体組成物のフィルムからなつた。夜通し熟成した後、フィルムを長さ方向に切り開き、EVA層を剥離した。

4. [図面の簡単な説明]

第1図はおしめの断面図であり、

第2図はオストミー・バッグの概略図であり、

第3図はこのバッグの断面図であり、そして

第4図は異なるバッグの同様の断面図である。

1:裏材シート、 2:不織布シート、

3:吸収パッド、 9:フィルム、

10:シール、 11:部品

12:外側層

特許出願人 ダブリュー・アール・グレイス・

アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉



図面の浄意(内容に変更なし)

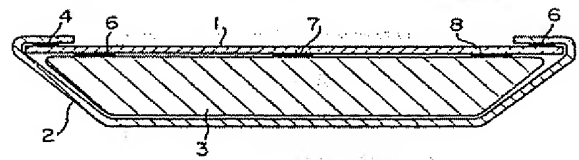


Fig. 1

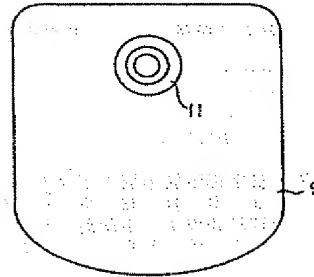


Fig. 2

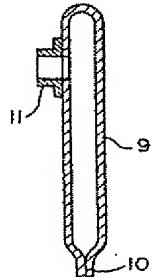


Fig. 3

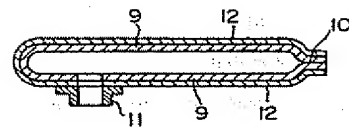


Fig. 4

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

B 32 B 27/36
// A 61 L 25/00
C 08 G 63/06

NLP

6762-4F
Z-6779-4C
7142-4J

優先権主張

③1985年12月9日③イギリス(GB)③8530326

③1985年12月9日③イギリス(GB)③8530327

③1985年12月9日③イギリス(GB)③8530328

③1985年12月9日③イギリス(GB)③8530329

手 形 利 益 工 程 特 許 (方式)

昭和62年3月3日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第290624号

2. 発明の名称

シート材料及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 デブリュー・アール・グレイス・アンド・
カンパニー

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日 本 自 転 車 会 館

氏 名(5078)井理士 小田島 平 吉

電 話 5 8 5 - 2 2 5 6

5. 補正命令の日付 昭和62年2月24日(発送日)

6. 補正の対象

図面

7. 補正の内容

別紙の通り(図面の浄書)

